

## INFRARED DETECTION ELEMENT

**Publication number:** JP11183259

**Publication date:** 1999-07-09

**Inventor:** NOJIMA HIDEO; NAKANISHI KENJI

**Applicant:** SHARP KK

**Classification:**

- international: **C01G45/00; G01J5/02; G01J5/20; C01G45/00; C01G45/00; G01J5/02; G01J5/20; C01G45/00; (IPC1-7): G01J5/20; C01G45/00; G01J5/02**

- european:

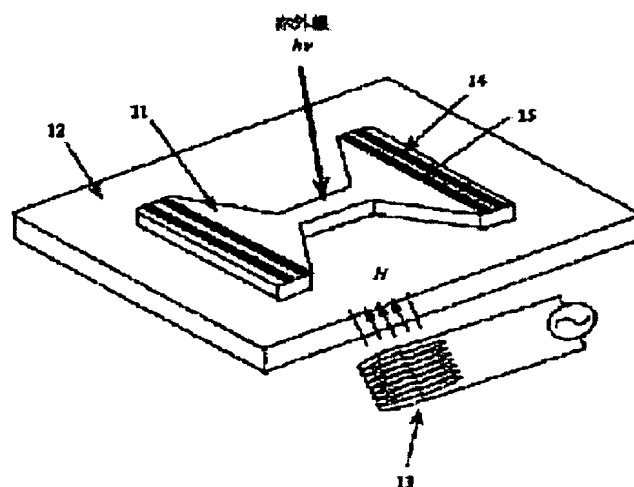
**Application number:** JP19970352715 19971222

**Priority number(s):** JP19970352715 19971222

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP11183259

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an infrared detection element with an improved detection sensitivity, by using an insulator (or a semiconductor)-metal phase transition that Perovskite-type compound manganese oxide indicates, utilizing the fact that the material also responds to a magnetic field, eliminating noise. **SOLUTION:** A compound Perovskite oxide thin film  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$  11 is formed on an  $\text{LaAlO}_3$  substrate 12. A coil 13 is provided close to the  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$  thin film, an AC magnetic field is generated from the coil 13 and is applied to the  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$  thin film, and then resistance that changes due to the incidence of infrared rays is modulated by a magnetic field. Infrared rays are detected by synchronizing the phase of the modulated resistance.



Data supplied from the [esp@cenet](#) database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-183259

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月9日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

G 0 1 J 5/20

G 0 1 J 5/20

C 0 1 G 45/00

C 0 1 G 45/00

G 0 1 J 5/02

G 0 1 J 5/02

C

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-352715

(22) 出願日

平成9年(1997)12月22日

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 野島 秀雄

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72) 発明者 中西 健司

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

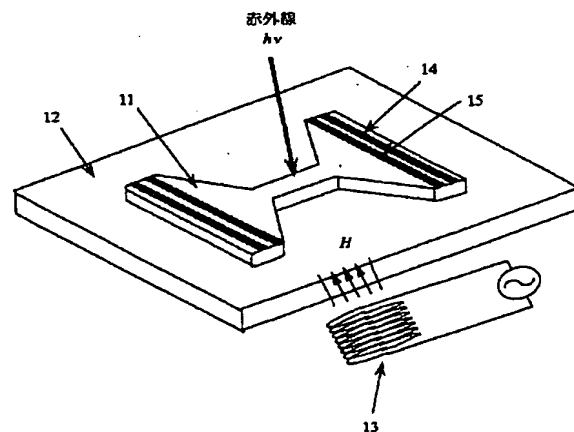
(74) 代理人 弁理士 小池 隆彌

(54) 【発明の名称】 赤外線検出素子

(57) 【要約】

【課題】 高感度の赤外線検出素子を得る。

【解決手段】  $\text{LaAlO}_3$  基板 12 上に、複合ペロブスカイト酸化物薄膜  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  11 を形成する。 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  薄膜に近接してコイルを設け、コイルから交流磁界を発生させて  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  薄膜に印加し、赤外線の入射によって変化する抵抗値を磁界で変調する。変調された抵抗値を位相を同期して赤外線を検出する構成とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に形成されたマンガン酸化物薄膜からなる赤外線検出部と、該赤外線検出部の両端に配置された電極と、前記赤外線検出部に近接して配置されたコイルとを具備し、かつ、前記コイルから交流磁界を発生させて、該交流磁界を前記赤外線検出部に印加して、赤外線検出部に赤外線が入射した場合に生じる電気抵抗の変化を、該交流磁界の位相と同期させて検出する手段を有することを特徴とする赤外線検出素子。

【請求項2】 前記マンガン酸化物薄膜が、 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 、または $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ で表される複合ペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜であることを特徴とする請求項1記載の赤外線検出素子。

【請求項3】 前記赤外線検出部に近接して配置されたコイルが、薄膜で形成されていることを特徴とする請求項1記載の赤外線検出素子。

【請求項4】 前記赤外線検出部に近接して配置されたコイルが、前記赤外線検出部と同一基板上にモノリシックに薄膜で形成されていることを特徴とする請求項1記載の赤外線検出素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、赤外線検出素子に関するものであり、特にマンガン酸化物、さらに詳しくはペロブスカイト型複合マンガン酸化物を用いた高感度で有効波長域の広い赤外線検出素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】現在、赤外線を検出する素子として、半導体の光伝導効果、光起電効果、光電磁効果等の内部量子効果を用いた量子型素子と、赤外線を熱に変換しその結果生じる温度変化を検出に用いる熱型素子が開発されている。これらの赤外線検出素子は、電子機器間の信号伝送や人体検知を始めとし、調理品の加熱具合のモニター、医療診断、防犯・防災用センサ、熱管理、火山観測、地球環境観測、資源探査、天体（宇宙）観測等に幅広く応用されている。また、近年、赤外線からミリ波帯の中間の波長領域（極遠赤外線）を、通信へ応ずる研究も活発に進められている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記量子型の素子は、検出できる赤外線の波長領域が用いる半導体によって限定されるため、波長領域が狭いという欠点があった。また、波長 $10\mu m$ 以上の長波長の赤外線を検出するためには、半導体の禁制帯エネルギー幅あるいは不純物イオン化ポテンシャルを小さくする必要があり、熱励起によって半導体に発生するキャリアの増大を避けるために、液体ヘリウム温度（4.2 K）レベルの極低温まで冷却しなければならないという問題点があった。また、熱型の素子は、有効波長領域は広いが、全体にわたって感度が低いという欠点があった。

【0004】そこで、最近、ペロブスカイト型複合マンガン酸化物が示す絶縁体（または半導体）－金属相転移を用いた赤外線検出素子の研究が行われている（例えば97年秋季応用物理学学会学術講演会、講演予稿集p.593、またはA.Goyal et al. Appl. Phys. Lett. 71, 2535 (1997)）。

【0005】ペロブスカイト型複合マンガン酸化物が示す絶縁体（または半導体）から金属への相転移は、温度に対して極めて急峻であるため、赤外線検出素子の感度を示す指標である性能指数 $d \log R / dT$ （抵抗温度係数で、 $R$ は電気抵抗値、 $T$ は絶対温度）の値が、大きいことが特徴である。従来より用いられている材料のパナジウム酸化物 $VO_2$ では、この性能指数が0.02程度であるが（電気学会論文誌 Vol.117-E, No.12, p.612 (1997)）、ペロブスカイト型複合マンガン酸化物の性能指数としては、0.04～0.20もの値が得られている。さらに、入射赤外線に対して、広い有効波長域を有するとともに、動作温度も従来の量子型の素子より高い温度で使用できる。

【0006】しかしながら、赤外線を電気抵抗の変化で検出する赤外線検出素子の場合、高感度に信号を検出するためには、電気的な外部雑音と、検出システム内部の雑音を除去する必要がある。しかしながら、これまで、ペロブスカイト型複合マンガン酸化物の急峻な相転移を利用した赤外線検出については、電気抵抗の温度変化が基礎特性として示されているのみで、このような雑音を除去して高感度に赤外線を検出できる素子は実用化されていない。

【0007】そこで、本発明はかかる課題を解決するためになされたものであり、ペロブスカイト型複合マンガン酸化物が示す絶縁体（または半導体）－金属相転移を用い、かつ該材料が磁界にも応答することを利用して、雑音を除去することにより検出感度を高めた赤外線検出素子を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本願請求項1記載の赤外線検出素子は、基板上に形成されたマンガン酸化物薄膜からなる赤外線検出部と、該赤外線検出部の両端に配置された電極と、前記赤外線検出部に近接して配置されたコイルとを具備し、かつ、前記コイルから交流磁界を発生させて、該交流磁界を前記赤外線検出部に印加して、赤外線検出部に赤外線が入射した場合に生じる電気抵抗の変化を、該交流磁界の位相と同期させて検出する手段を有することを特徴とする。

【0009】このように構成することにより、マンガン酸化物薄膜からなる赤外線検出部は、コイルから発生する交流磁界を印加される。マンガン酸化物は、転移温度において絶縁体（または半導体）から金属へ相転移するだけでなく、磁界の印加に対しても抵抗の値が大きく変

化する特徴がある。

【0010】図2に、マンガン酸化物の磁界をパラメータとした電気抵抗の温度変化を模式的に示す。交流磁界を印加して抵抗値を変調した状態で赤外線が入射すると、赤外線が熱に変換されて温度が上昇し、これによって交流磁界と同期して抵抗値が変化する。このように照射される赤外線の強度によって変化した抵抗値を位相を同期して検出することにより、電気的な外部雑音とシステム内部の雑音を除去することができ、赤外線を高感度に検出することができる。

【0011】また、本願請求項2記載の赤外線検出素子は、前記マンガン酸化物薄膜は、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 、または $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ で表される複合ペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜であることを特徴とする。 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ を用いることにより、絶縁体（または半導体）から金属へ相転移する温度が、250 K程度で、性能指数 $d \log R / dT$ が0.15程度の赤外線検出部が得られる。これにより、室温近傍からわずかな冷却により、動作できる高感度の赤外線検出素子が得られる。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ を用いることにより、前記相転移温度が、160 K付近であるが、絶縁体から金属への抵抗変化が極めて急峻で、性能指数 $d \log R / dT$ が0.2にもおよぶ高感度な赤外線検出部が得られる。

【0012】さらに、本願請求項3記載の赤外線検出素子は、前記赤外線検出部に近接して配置されたコイルは、薄膜で形成されていることを特徴とする。このように構成することにより、素子を小型にすることができ、実用性が向上する。

【0013】また、本願請求項4記載の赤外線検出素子は、前記赤外線検出部に近接して配置されたコイルが、前記赤外線検出部と同一基板上にモノリシックに薄膜で形成されていることを特徴とする。このように構成することにより、素子が小型になるだけでなく、赤外線検出部とコイルを一体にしたことにより、振動等による赤外線検出部とコイルの位置ずれに伴う雑音が低減し、赤外線検出素子の感度を向上させることができる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図面を用いた実施形態により詳細に説明する。図1は、第1の実施形態における赤外線検出素子の構造図である。本実施形態では、マンガン酸化物薄膜11として $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ 、薄膜、基板12として $\text{LaAlO}_3$ 、コイル13として銅の配線を用いている。

【0015】以下、本実施形態における赤外線検出素子の製造方法について述べる。まず、上記 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ 薄膜11は、レーザ蒸着法により、所望の組成比が得られるように形成される。すなわち、基板として $\text{LaAlO}_3$ を用い、固相反応法で作製した所望の組成比の $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ をターゲットにして、レ

ーザを照射する。レーザの強度は $2 \text{ J/cm}^2$ とし、基板の温度は $850^\circ\text{C}$ とした。薄膜作製時には、酸素分圧を400 Torrとして酸素を導入し、薄膜形成後、500 Torrの酸素雰囲気中で室温まで冷却した。さらに、その後、酸素雰囲気中、 $850^\circ\text{C}$ で10時間の熱処理を行った。

【0016】上記条件で作製した $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 薄膜11は、電子プローブ微小分析（EPMA）、誘導結合プラズマ分光（ICP）等で組成を分析した結果、 $\text{Ln}:\text{Ca}:\text{Mn}=0.65:0.35:1$ の組成となり、ターゲット組成と同一の所望の組成比のものを得ることができた。また、作製した薄膜は、X線回折実験の結果、C軸が $\text{LaAlO}_3$ 基板に垂直に配向した薄膜であることがわかった。

【0017】上記のようにして、 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ 薄膜11を膜厚約200 nmまで形成した後、赤外線検出部となる $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ 薄膜をフォトリソ（AZ-1518）で保護し、保護されていない部分を $\text{Ar}$ イオンビームで除去することにより、図1に示すようなブリッジの形状に加工する。ここで、ブリッジ部分の幅は約 $2 \mu\text{m}$ 、長さは約 $30 \mu\text{m}$ とした。次に、真空中で、電子ビームにより $\text{Ag}$ を蒸着して、 $\text{Ag}$ 薄膜で形成される電流電極14と電圧電極15を100 nm厚さまで蒸着する。さらに、このようにして形成した赤外線検出部に銅配線からなるコイルを近接して設置し、赤外線検出素子を作製した。

【0018】このようにして形成した赤外線検出部の電気抵抗の温度依存性を、磁界をパラメータにして測定した。測定した電気抵抗の温度依存性を図3に示す。実線は磁界を印加しない場合で、破線は100 Gaussの磁界を印加した場合の特性を表す。赤外線検出部の温度を、室温から低下させると、電気抵抗は増加するが、温度260 Kで最大値を示し、その後、急激に減少した。このときの抵抗変化率から赤外線検出素子としての性能指数 $d \log R / dT$ を求めると、255 Kの温度において、0.15であった。また、形成した赤外線検出部は磁界の印加によって抵抗値が減少することを確認した。

【0019】上記のようにして得られた赤外線検出素子の特性を、255 Kの温度で評価した。検出回路のブロック図を図4に示す。電流電極に定電流電源から $30 \mu\text{A}$ の一定電流を流した状態で、赤外線検出部に交流磁界を印加し、変調された電圧信号を差動増幅器を通した後、交流磁界の位相と同期した信号をロックインアンプで検出した。

【0020】このとき、コイルから発生する交流磁界は、周波数100 Hz、大きさ1.5 Gauss (rms) とした。赤外線の光源として、波長 $9.6 \mu\text{m}$ の $\text{PbS nTe}$ レーザ及びニクロム発熱体から発生する熱線を回折格子を通した赤外線を用いた。測定した結果、作製した素子の赤外線に対する電圧感度は、波長 $9.6 \mu\text{m}$ 及

び20 $\mu$ mの赤外線に対して同じであり、 $2 \times 10^3 \text{ V/W}$ の値が得られた。ロックインアンプで増幅される前段の雑音は、10Hzの周波数で約120nV/Hz<sup>1/2</sup>であった。従って、赤外線検出素子の実質的な感度を示す雑音等価電力として、 $6 \times 10^{-11} \text{ W/Hz}^{1/2}$ の値が得られた。コイルから交流磁界を発生させず、赤外線検出部の電圧電極間の電圧変化を直接測定した場合、10Hzでの電圧雑音は1.6 $\mu$ V/Hz<sup>1/2</sup>であり、このとき、雑音等価電力は、 $8 \times 10^{-10} \text{ W/Hz}^{1/2}$ であった。この結果から、本発明による赤外線検出素子は、従来素子と比較して10倍以上の高感度化が達成されたことが分かった。

【0021】さらに、マンガン酸化物として用いた $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 薄膜の組成比xを変えて、実験を行ったところ、 $0 < x < 0.5$ において、本実施形態を同程度の結果が得られた。

【0022】次に、マンガン酸化物として、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の代わりに $\text{Nd}_{1-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ を用いた以外は、第1の実施形態と同様に形成された赤外線検出素子である第2の実施形態について説明する。作製した $\text{Nd}_{1-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ の組成は $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜であった。

【0023】電気抵抗の温度依存性を測定した結果、室温から温度を低下させると、電気抵抗は減少するが、温度160Kで最小値を示し、その後、急激に上昇した。このときの抵抗変化率から赤外線検出素子としての性能指数を求めた結果、0.20の値が得られた。

【0024】上記のようにして得られた赤外線検出素子を、動作温度を155Kにして、第1の実施形態と同様にして検出特性を評価した。この結果、本実施形態においては、作製した素子の電圧感度として、 $2.1 \times 10^4 \text{ V/W}$ が得られた。電圧雑音として、10Hzの周波数で170nV/Hz<sup>1/2</sup>の値が得られ、従って、雑音等価電力として、 $8 \times 10^{-12} \text{ W/Hz}^{1/2}$ が得られた。このように構成することにより、第1の実施形態より優れた雑音等価電力が得られた。

【0025】さらに、マンガン酸化物として用いた $\text{Nd}_{1-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ 薄膜の組成比yを変えて、実験を行ったところ、 $0.45 < y < 0.52$ において、本実施形態を同程度の結果が得られた。

【0026】次に、コイルとして銅の配線を用いる代わりに、基板上に薄膜の形態で形成された薄膜コイルを用いた以外は、第1の実施形態と同様に形成された赤外線検出素子である第3の実施形態について、図5を用いて説明する。本実施形態においては、 $\text{LaAlO}_3$ 基板22上にAg薄膜を電子ビーム蒸着で形成し、フォトリソグラフィの工程を用いて、渦巻き状の形状に加工する。その後、コイルの形状にしたときにAg薄膜が交差する部分に、絶縁層として、レーザ蒸着で $\text{SrTiO}_3$ 薄膜23を形成する。さらに、その上に、同様にフォトリソ

グラフィの工程を用いてAg薄膜を蒸着して、コイルを作製する。このようにしてAg薄膜によるコイル21を形成した基板と、第1の実施形態と同様にして赤外線検出部を形成した基板12を接着剤で貼り合せて赤外線検出素子を形成した。

【0027】このようにして得られた赤外線検出素子を第1の実施形態と同様にして検出特性を評価した。この結果、本実施形態においては、電圧雑音として、10Hzの周波数で160nV/Hz<sup>1/2</sup>の値が得られ、従って、雑音等価電力として、 $8 \times 10^{-11} \text{ W/Hz}^{1/2}$ が得られた。このように構成することにより、第1の実施形態と同等の感度が得られ、さらに、コイルを薄膜で形成したことにより、素子の小型化が達成された。

【0028】さらに、コイルとして銅の配線を用いる代わりに、赤外線検出部と同一基板上に薄膜の形態でモノリシックに形成された薄膜コイルを用いた以外は、第1の実施形態と同様に形成された赤外線検出素子である第4の実施形態について説明する。本実施形態においては、第1の実施形態と同様にしてマンガン酸化物からなる赤外線検出部を形成した後、絶縁膜として $\text{SrTiO}_3$ からなる薄膜を形成し、さらにその上に、第3の実施形態と同様にして、Ag薄膜からなるコイルを形成する。

【0029】このようにして得られた赤外線検出素子を第1の実施形態と同様にして検出特性を評価した。その結果、本実施形態においては、電圧雑音として、10Hzの周波数で80nV/Hz<sup>1/2</sup>の値が得られ、従って、雑音等価電力として、 $4 \times 10^{-11} \text{ W/Hz}^{1/2}$ が得られた。このように構成することにより、第3の実施形態と同様に、赤外線検出素子の小型化が図られただけでなく、第1の実施形態よりも高い感度が得られた。これは、上記構成したことにより、赤外線検出部とコイルが一体になったことで、振動等によるコイルの位置ずれに伴う雑音が低減し、感度が向上したものと考えられる。

【0030】上記各実施形態における赤外線検出素子は、上記各実施形態に限定されるものではなく、複合ペロブスカイトマンガン酸化物薄膜における組成比や薄膜及びコイルの形状、製造方法を適宜最適化することによって同じ効果を奏することができる。

【0031】また、上記実施形態においては、基板材料として $\text{LaAlO}_3$ を用いているが、本発明は、この材料に限定されるものではなく、例えば、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{MgO}$ を用いても良いことは言うまでもない。

【0032】

【発明の効果】以上より明らかなように、本願発明の赤外線検出素子は、赤外線及び磁界の印加によって抵抗が変化するマンガン酸化物に、交流磁界を印加する手段としてコイルを設け、コイルから発生する磁界が赤外線検出部に作用する構成にして、赤外線の照射によって変化する抵抗値を交流磁界で変調し、変調された抵抗変化を

位相を同期して検出することにより、外部の電気的雑音やシステム内部の雑音を除去して、高感度に赤外線を検出することができるようになる。すなわち、本願発明によれば、赤外線の入射による絶縁体（または半導体）-金属相転移に伴う大きな抵抗変化を用い、これに磁界による変調を加えて雑音の処理を行っているため、高感度で有効波長域の広い赤外線検出素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の赤外線検出素子の構造図である。

【図2】本発明の赤外線検出素子の特性を示す模式図である。

【図3】本発明の赤外線検出素子の特性図である。

10

\*

\*【図4】本発明の赤外線検出素子の検出回路のブロック図である。

【図5】本発明の赤外線検出素子の第3の実施形態の構造図である。

【符号の説明】

11  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  薄膜

12  $\text{LaAlO}_3$  基板

13 コイル

14 Ag 電流電極

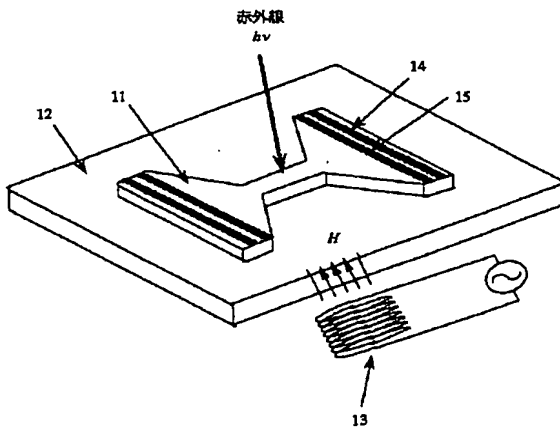
15 Ag 電圧電極

21 Ag 薄膜コイル

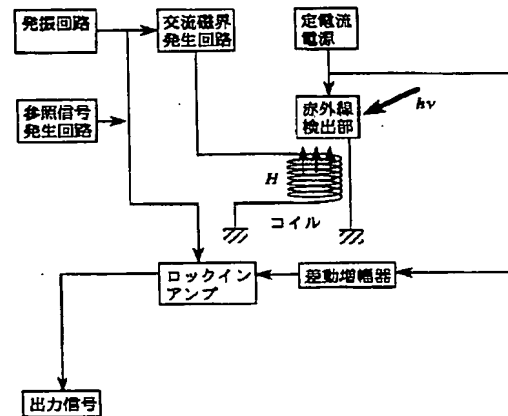
22  $\text{LaAlO}_3$  基板

23  $\text{SrTiO}_3$  薄膜（絶縁層）

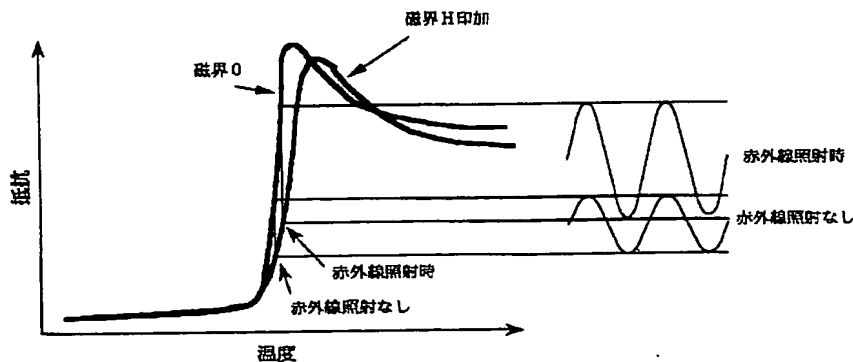
【図1】



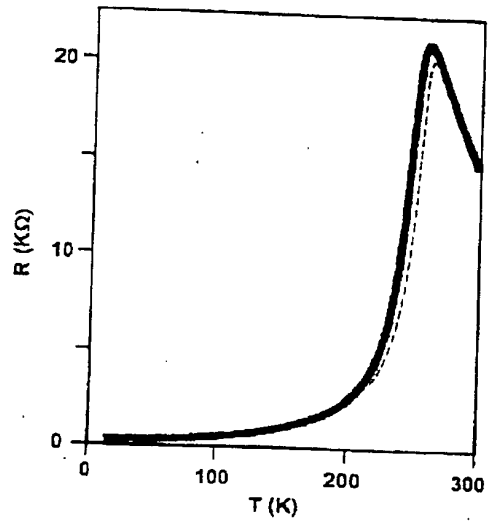
【図4】



【図2】



【図3】



【図5】

